elective hydrogenation Prodn. of unsatd. fatty alactol cpds. from unsatd. glyceride cpds. over zinc-chromium spinel catalyst giving propane as by=product

Patent Number: DE4129622

International patents classification: C07C-029/149 C07C-031/20 C07C-033/02 B01J-023/06 B01J-023/26 C07C-009/08 C07C-033/025

DE4129622 A Prodn. of unsatd. fatty alcohols (I) is carried out by direct hydrogenation of deacidified and/or undeacidified glyceride oils (II) derived from mono- and/or poly-unsatd. mainly linear and/or branched 6-22C fatty acids (III) with a 30-100 fold excess of H2 at 50-300 bar and 200-400 deg.C on Zn-Cr spinal catalysts (IV), with extensive preservation of the olefinic double bonds and formation of propane (V) and 1,2-propylene glycol (V1). Pref. (II) are prepd. from olive oil, rapeseed oil with low and high erucic acid content, fish oil, beef tallow and/or lard. (IV) is doped with Al, Cd and/or V (pref. 1-8 (wt.)%) and Ba and alkali metals (pref. 0.1-3%) and may also contain 1-4% graphite.

USE/ADVANTAGE - The reaction is highly selective for (1) formation and also for preservation of the double bond content and cis-configuration of (II). The selectivity and stability of (IV) can be increased with suitable dopants and additives. Practically no glycerol and only a little (VI) is formed,

the main by-prod. being (V)bl (Dwg.0/0)

EP-602108 B A process for the production of unsaturated fatty alcohols, characterised in that deacidified and/or non-deacidified glyceride oils containing monounsaturated and/or polyunsaturated, predominantly linear and/or branched fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms in the fatty acid component are directly hydrogenated with a 30- to 100-fold excess of hydrogen on zinc-chromium catalysts of the spinel type under pressures of 50 to 300 bar and at temperatures of 200 to 400 deg.C with formation of propane and 1,2-propylene glycol, the olefinic bonds remaining largely intact.

US5399792 A 6-22C Unsaid. fatty alcohol is produced by contacting deacidified or non-deacidified glyceride oil, the fatty acid portions of which are at least mono-unsatd, and which have 6-22C; with 30-100 molar excess hydrogen in presence of Zn-Cr catalyst of spinel type at 50-300 bar, and 200-400 deg.C. to form the fatty alcohol, 1,2-propylene glycol and propane. The olefine bonds of the fatty alcohol remain unaffected.

ADVANTAGE - Transesterification step can be eliminated. (Dwg.0/0)

Publication data :

Patent Family: DE4129622 A1 19930311 DW1993-11 C07C-033/02 4p * AP: 1991DE-4129622 19910906 WO9305003 A1 19930318 DW1993-12 C07C-029/149 Ger 18p AP: 1992WO-EP01985 19920828 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE EP-602108 A1 19940622 DW1994-24 C07C-029/149 Ger FD: Based on WO9305003 AP: 1992EP-0918426 19920828; 1992WO-

EP01985 19920828 DSR: DE FR US5399792 A 19950321 DW1995-17 C07C-031/20 4p

FD: Based on WO9305003 AP: 1992WO-EP01985 19920828;

1994US-0204251 19940506

EP-602108 B1 19960117 DW1996-08 C07C-029/149 Eng 7p FD: Based on WO9305003 AP: 1992EP-0918426 19920828; 1992WO-

EP01985 19920828 DSR: DE

DE59205125 G 19960229 DW1996-14 C07C-029/149 FD: Based on EP-602108; Based on WO9305003 AP: 1992DE-5005125 19920828; 1992EP-0918426 19920828; 1992WO-EP01985

19920828

Priority nº: 1991DE-4129622 19910906

Covered countries: 17

Publications count: 6 Cited patents: DE1228603; EP-254189; EP-280982

Accession codes :

Accession No : 1993-086369 [11] Sec. Acc. n° CP1 : C1993-038079 Derwent codes :

Manual code : CPI: E10-E04M2 J04-E01 N03-B N03-D

Derwent Classes: E17 J04

Compound Numbers: 9311-A3101-P

• Patentee & Inventor(s): Patent assignee: (HENK) HENKEL KGAA

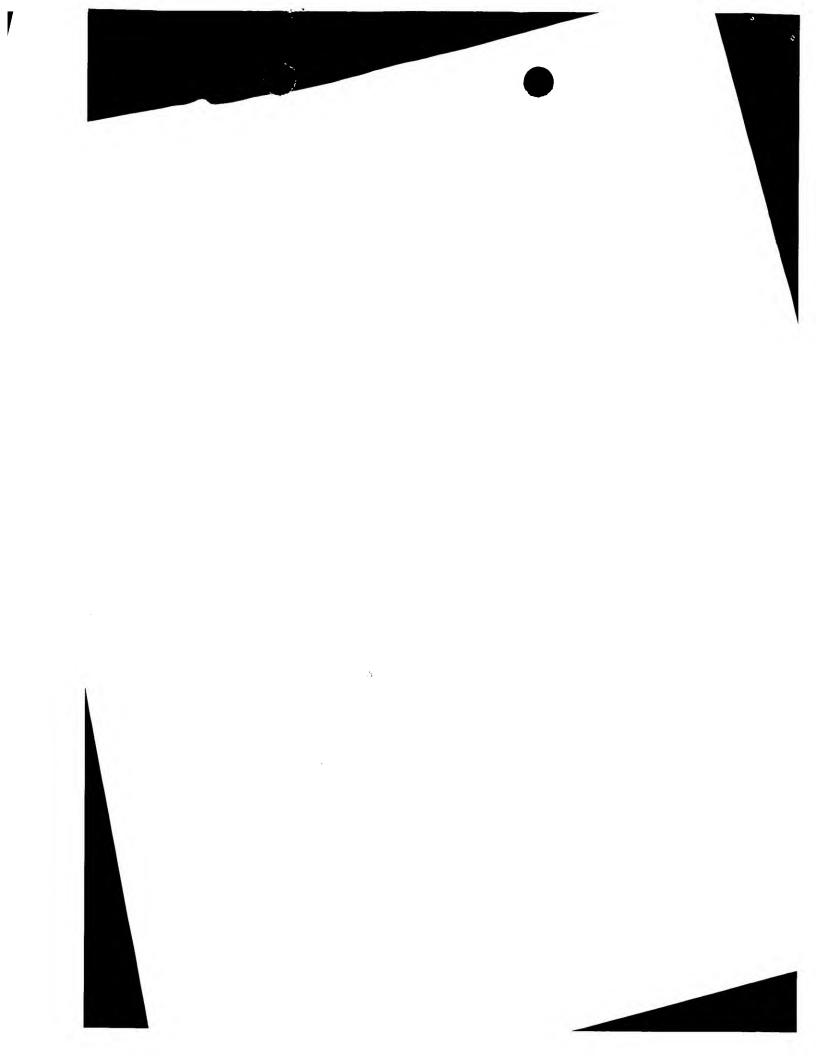
Inventor(s): DEMMERING G

• Update codes : Basic update code:1993-11 Equiv. update code:1993-12; 1994-24;

1995-17; 1996-08; 1996-14

Others: API Access. Nbr

API 9352122





Europaisenes Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 602 108 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 17.01.1996 Patentblatt 1996/03
- (21) Anmeldenummer: 92918426.5
- (22) Anmeldetag: 28.08.1992

- (51) Int Cl.⁶: **C07C 29/149**, C07C 31/20, C07C 33/02
- (86) Internationale Anmeldenummer: PCT/EP92/01985
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/05003 (18.03.1993 Gazette 1993/08)
- (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNGESÄTTIGTEN FETTALKOHOLEN PROCESS FOR PRODUCTION UNSATURATED FATTY ALCOHOLS PROCEDE DE PRODUCTION D'ALCOOLS GRAS INSATURES
- (84) Benannte Vertragsstaaten: **DE**
- (30) Priorität: 06.09.1991 DE 4129622
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.06.1994 Patentblatt 1994/25
- (73) Patentinhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien D-40191 Düsseldorf (DE)
- (72) Erfinder: DEMMERING, Günther D-5650 Sollngen (DE)
- (56) Entgegenhaltungen: EP-A- 0 254 189 DE-B- 1 228 603

EP-A- 0 280 982

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen durch Hydrierung von entsäuerten und/oder nichtentsäuerten Glyceridölen in Gegenwart von Zink-Chrom-Katalysatoren unter weitgehendem Erhalt der im Ausgangsmaterial enthaltenen olefinischen Doppelbindungen und unter Bildung von Propan und 1,2-Propylenglycol.

Stand der Technik

10

15

20

30

35

40

45

50

Aus der Deutschen Patentschrift **DE 25 13 377 B1** ist ein Verfahren zur Herstellung einfach ungesättigter höhermolekularer Fettalkohole durch katalytische Hydrierung freier, ungesättigter, höhermolekularer Fettsäuren oder ihrer mit niedermolekularen, einwertigen Alkoholen gebildeten Ester bekannt. Die Hydrierungsreaktion wird an Stückigen, verhältnismäßig wenig aktiven zinkhaltigen Katalysatoren ohne jeden weiteren Zusatz von niederen Alkoholen als Verdünnungsmittel durchgeführt.

Üblicherweise werden die leicht flüchtigen Fettsäuremethylester von ungesättigten Fettsäuren aus Glyceridölen durch Umesterung mit Methanol erhalten.

Demgemäß hat sich die vorliegende Erfindung zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur direkten Hydrierung der Triglyceride zur Verfügung zu stellen, bei dem der Umesterungsschritt, nämlich die Bildung von Methylestern aus den Glyceridölen, entfällt.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen, das sich dadurch auszeichnet, daß man entsäuerte und/oder nichtentsäuerte Glyceridöle, die einfach und/oder mehrfach ungesättigte, überwiegend geradkettige und/oder verzweigtkettige Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen im Fettsäurerest enthalten, unter Anwendung eines 30- bis 100fachen Überschusses an Wasserstoff im Druckbereich von 50 bis 300 bar bei Temperaturen von 200 bis 350 °C an Zink-Chrom-Katalysatoren vom Spinelltyp unter weitgehendem Erhalt der olefinischen Doppelbindungen direkt und unter Bildung von Propan und 1,2-Propylenglycol hydriert.

Handelsübliche Katalysatoren für die Hydrierung von ungesättigten Fettsäuremethylestem zu ungesättigten Fettalkoholen eignen sich nur in Ausnahmefällen auch für die Hydrierung von nichtentsäuerten Glyceridölen. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß die im Sinne der Erfindung zu verwendenden Zink-Chrom-Katalysatoren auch
in der Hydrierung von Glyceridölen mit Säurezahlen im Bereich von 0 bis 10 eine ausgezeichnete Aktivität aufweisen.
Gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch die Wahl der Reaktionstemperatur und der Katalysatorzuschläge die
Hydrierung so gelenkt werden, daß sich praktisch kein Glycerin und nur wenig 1,2-Propandiol bildet, sondern als Spaltprodukt bei der Fettalkoholherstellung überwiegend Propan entsteht.

Der Katalysator wird in stückiger Form, d.h. als Tablette, Strangpreßling, Granulat oder Extrudat eingesetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man Glyceridöle verwendet, die aus Olivenöl, erucasäurearmem und erucasäurereichem Rüböl, Fischöl, Rindertalg und/oder Schweineschmalz erhalten werden.

Die Selektivität der Reaktion in Richtung Alkoholbildung und auch in Richtung Erhalt der Doppelbindungen sowie der cis-Konfiguration des Ausgangsöles ist bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sehr hoch. Die Selektivität des Katalysators kann durch geeignete zusätzliche Dotierungsmittel und Zusätze gesteigert werden.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man Zink-Chrom-Katalysatoren einsetzt, die mit Aluminium, Mangan, Cadmium und/oder Vanadium dotiert sind. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Zink-Chrom-Katalysatoren verwendet, die 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.-% der oben genannten Dotierungsmittel - bezogen auf die Katalysatormasse - enthalten. Durch diese Maßnahme kann die Selektivität des Katalysators weiter gesteigert werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß man Zink-Chrom-Katalysatoren verwendet, die zusätzlich mit Barium- und Alkalimetallzusätzen dotiert sind. Erfindungsgemäß werden Zink-Chrom-Katalysatoren eingesetzt, die 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% an Barium und/oder Alkalimetallen, insbesondere Kalium - bezogen auf die Katalysatormasse - enthalten. Die hohe Standzeit des Katalysators wird durch die Zusätze von Barium und kleinen Alkalimengen weiter verbessert.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren können neben den oben genannten Bestandteilen noch übliche Bindemittel enthalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 1 bis 4 Gew.-% an Graphit zur verbesserten Verarbeitbarkeit der Granulate und/oder Extrudate zuzusetzen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

10

15

20

25

35

45

50

55

In einem Kneter wurden 50 kg pulverförmiges Zinkoxid mit 5 I Wasser unter ständigem Kneten mit einer Lösung von 35 kg Chromtrioxid in 30 I Wasser und 2 kg 50 %-iger Kaliumhydroxidlösung gemischt. Die entstandene Masse wurde mit 3 % Graphit versetzt, getrocknet und zu Tabletten von 6 mm Durchmesser und 4 mm Höhe verpreßt.

1,5 I der erhaltenen Katalysatortabletten wurden in den Rohrreaktor (Durchmesser 42 mm; Länge 1500 mm) einer kontinuierlich zu betreibenden Hydrierapparatur gefüllt. Danach wurde der Katalysator mit Wasserstoff reduziert, wobei die Temperatur nach und nach von 180 auf 400°C gesteigert wurde.

Im Anschluß an die Reduktion wurde erucasäurearmes Rüböl (Verseifungszahl 190; lodzahl 114; Säurezahl 4) mit einer Geschwindigkeit von 300 ml pro Stunde in die Hydrierapparatur eingespeist und bei einer Reaktionstemperatur von 290°C bei 200 bar mit Wasserstoff hydriert. Das rohe Reaktionsprodukt enthielt 2 Gew.-% 1,2-Propylenglycol. Nach dem Abtrennen des Reaktionswassers und des gebildeten 1,2-Propylenglycols wies das erhaltene Fettalkoholgemisch die folgenden Kennzahlen auf:

Verseifungszahl (VZ): 206

lodzahl (IZ): 180

Säurezahl (SZ): 0,1

In der nachfolgenden Tab.1 ist die Zusammensetzung des Fettsäureanteils in dem als Ausgangsmaterial verwendeten Rüböl (bestimmt am Rübölmethylester) der Zusammensetzung des erhaltenen Fettalkoholgemisches gegenübergestellt.

Tab. 1:

Zusammensetzung Rüböl und Fettalkoholgemisch			
Kettenlänge	Rüböl	Fettalkohol	
·	Gew%	Gew%	
C 16 gesättigt	4,6	4,7	
C 18 gesättigt	1,5	3,8	
C 18 einfach ungesättigt	60,0	70,1	
C 18 zweifach ungesättigt	21,0	11,5	
C 18 dreifach ungesättigt	9,5	6,3	
C 20 gesättigt	3,4	3,3	
Kohlenwasserstoffe	-	0,4	

Beispiel 2

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen und unter Einsatz des dort beschriebenen Katalysator wurde Olivenöl (VZ 180; JZ 85,6; SZ 6,7; 94 Gew.-% cis-Anteile; 6 Gew.-% trans-Anteile) hydriert. Das nach dem Abtrennen des Reaktionswassers und Propandiols verbleibende Fettalkoholgemisch hatte die Kennzahlen VZ 0,3; JZ 87; SZ 0,04; 90 % cis-Anteile; 10 % trans-Anteile.

In der nachfolgenden Tab.2 ist die Zusammensetzung des Fettsäureanteils des als Ausgangsmaterial verwendeten Olivenöls sowie die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Fettalkoholgemisches wiedergegeben.

Tab. 2:

Zusammensetzung Olivenöl und Fettalkoholgemisch		
Kettenlänge	Olivenöl	<u>Fettalkohol</u>
	Gew%	Gew%
C 16 gesättigt	16,3	16,0

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite



Zusammensetzung Olivenöl und Fettalkoholgemisch			
Kettenlänge	Olivenöl	<u>Fettalkohol</u>	
	Gew%	Gew%	
C 16 einfach ungesättigt	1,7	1,4	
C 18 gesättigt	2,3	3,3	
C 18 einfach ungesättigt	61,8	67,0	
C 18 zweifach ungesättigt	16,5	10,8	
C18 dreifach ungesättigt	0,7	0,4	
C 20 gesättigt	0,7	0,6	
Kohlenwasserstoffe		0,5	

Beispiel 3

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

In dem Rohrreaktor (Durchmesser 42 mm; Länge 6 000 mm) einer kontinuierlich zu betreibenden Hydrierapparatur wurden 8 I der in Beispiel 1 beschriebenen Katalysatortabletten zunächst bei 180°C und anschließend bei 400°C mit Wasserstoff reduziert. Über den reduzierten Katalysator wurde bei 250 bar und 310°C im Gleichstrom Wasserstoff und erucasäurearmes Rüböl (SZ 0,6; VZ 191; JZ 111) geleitet. Das Öl wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 I pro Stunde, entsprechend einer Ihsv von 2 I-1h-1 eingespeist. Nach dem Abtrennen des Reaktionswassers und des gebildeten 1,2-Propylenglycols wies das erhaltene Fettalkoholgemisch die Kennzahlen: SZ 0,05; VZ 1,0; JZ 105; OHZ 208 auf.

In der nachfolgenden Tab.3 ist die Zusammensetzung des Fettsäureanteils in dem als Ausgangsmaterial verwendeten erucasäurearmen Rüböl (bestimmt am Rübölmethylester) der Zusammensetzung des erhaltenen Fettalkoholgemisches gegenübergestellt.

Tab. 3:

Zusammensetzung Rüböl und Fettalkoholgemisch			
Kettenlänge	Rūbōl	<u>Fettalkohol</u>	
	Gew%	Gew%	
C 18 gesättigt	4,9	5,0	
C 18 gesättigt	1,5	3,5	
C 18 einfach ungesättigt	60,0	64,5	
C 18 zweifach ungesättigt	20,8	17,0	
C 18 dreifach ungesättigt	9,3	6,0	
C 18 gesättigt	3,4	3,5	
Kohlenwasserstoffe	-	0,5	

Beispiel 4

Unter den in Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurde erucasäurereiches Rüböl (SZ 7,8; VZ 170; JZ 102) zu einem Fettalkoholgemisch mit den Kennzahlen SZ 0,02; VZ 1,0; JZ 99; OHZ 182 hydriert.

In der nachfolgenden Tab.4.ist die Zusammensetzung des Fettsäureanteils in dem als Ausgangsmaterial benutzten Rüböl und die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Fettalkoholgemisches aufgeführt.

Tab. 4:

Zusammensetzung Rüböl und Fettalkoholgemisch			
Kettenlänge	Rüböl	Fettalkohol	
	Gew%	Gew%	
C 18 gesättigt	3,7	3,8	
C 18 gesättigt	0,9	3,6	

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

4

Tab. 4: (fortgesetzt)

Zusammensetzung Rüböl und Fettalkoholgemisch			
Kettenlänge	<u>Rüböl</u>	Fettalkohol	
	Gew%	Gew%	
C 18 einfach ungesättigt	12,9	15,2	
C 18 zweifach ungesättigt	14,1	10,8	
C 18 dreifach ungesättigt	8,9	6,7	
C 18 gesättigt	12,1	12,4	
C 22 ungesättigt	47,4	50,8	
Kohlenwasserstoffe	-	0,3	

Beispiel 5

10

20

25

30

35

45

50

55

Unter den in Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurde Palmöl (SZ 7,4; VZ 194; JZ 50,6) zu einem Fettalkoholgemisch mit den Kennzahlen SZ 0,1; VZ 1,0; JZ 50,4; OHZ 214 hydriert.

In der nachfolgenden Tab.5 ist die Zusammensetzung des Fettsäureanteils in dem als Ausgangsmaterial verwendeten Palmöl (bestimmt am Palmölmethylester) der Zusammensetzung des erhaltenen Fettalkoholgemisches gegenübergestellt.

Tab. 5:

Zusammensetzung Palmöl und Fettalkoholgemisch			
Kettenlänge	<u>Palmõl</u>	<u>Fettalkohol</u>	
	Gew%	Gew%	
C 16	3,0	3,0	
C 16	45,4	45,8	
C 18 gesättigt	4,1	5,2	
C 18 einfach ungesättigt	38,0	38,8	
C 18 zweifach ungesättigt	8,4	6,3	
C 18 dreifach ungesättigt	0,3	0,3	
C 20	0,7	0,8	

Beispiel 6

Unter den im Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurde Schweineschmalz (SZ 0,6; VZ 192,3; JZ 60,2) zu einem Fettalkoholgemisch mit den Kennzahlen SZ 0,05; VZ 1,0; JZ 60,4; OHZ 211 hydriert.

In der nachfolgenden Tab.6 ist die Zusammensetzung des Fettsäureanteils in dem als Ausgangsmaterial verwendeten Schweineschmalz (bestimmt am Methylester nach Umesterung) der Zusammensetzung des erhaltenen Fettalkoholgemisches gegenübergestellt.

Tab. 6:

Zusammensetzung Schweineschmalz und Fettalkoholgemisch			
Kettenläge	Schweineschmalz	Fettalkohol	
	Gew%	Gew%	
C 16 gesättigt	1,7	1,8	
C 16 gesättigt	25,1	26,8	
C 16 einfach ungesättigt	2,3	1,9	
C 18 gesättigt	15,6	17,5	
C 18 einfach ungesättigt	43,2	45,8	
C 18 zweifach ungesättigt	8,7	3,7	

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

Tab. 6: (fortgesetzt)

Zusammensetzung Schr	weineschmalz und Fetta	alkoholgemisch	
Kettenläge	Schweineschmalz	Fettalkohol	
	Gew%	Gew%	
C 18 dreifach ungesättigt	0,7	0,6	
C 18 gesättigt	2,5	2,4	
Kohlenwasserstoffe		1,1	

10

15

30

5

In den Beispielen 3 bis 6 wurden etwa 80 % der theoretisch zu erwartenden 1,2-Propylenglycolmenge zu Propan hydriert.

Die Katalysatorabschreibung bezogen auf den Öldurchsatz betrug 0,1 %. Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn Talgöl und Butterfett unter den Bedingungen des Beispiels 3 hydriert wurden.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen, dadurch gekennzelchnet, daß man entsäuerte und/ oder nichtentsäuerte Glyceridöle, die einfach und/oder mehrfach ungesättigte, überwiegend geradkettige und/ oder verzweigtkettige Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen im Fettsäurerest enthalten, unter Anwendung eines 30-bis 100fachen Überschusses an Wasserstoff im Druckbereich von 50 bis 300 bar bei Temperaturen von 200 bis 400°C an Zink-Chrom-Katalysatoren vom Spinelltyp unter weitgehendem Erhalt der olefinischen Doppelbindungen und unter Bildung von Propan und 1,2-Propylenglycol direkt hydriert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Glyceridöle hydriert, die aus Olivenöl, erucasäurearmem und erucasäurereichem Rüböl, Fischöl, Rindertalg und/oder Schweineschmalz erhalten werden.
 - 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Chrom-Katalysatoren einsetzt, die mit Aluminium, Cadmium und oder Vanadium dotiert sind.
 - Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Chrom-Katalysatoren einsetzt, die 1 bis 8 Gew.-% Aluminium, Mangan, Cadmium und/oder Vanadium - bezogen auf die Katalysatormasse - enthalten.
- Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Chrom-Katalysatoren einsetzt,
 die mit Barium- und Alkalimetallzusätzen dotiert sind.
 - Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Chrom-Katalysatoren einsetzt, die 0,1 bis 3 Gew.-% Barium und/oder Alkalimetalle - bezogen auf die Katalysatormasse - enthalten.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Chrom-Katalyatoren einsetzt, die 1 bis 4 Gew.-% Graphit - bezogen auf die Katalysatormasse - enthalten.

Claims

45

50

- 1. A process for the production of unsaturated fatty alcohols, characterized in that deacidified and/or non-deacidified glyceride oils containing monounsaturated and/or polyunsaturated, predominantly linear and/or branched fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms in the fatty acid component are directly hydrogenated with a 30- to 100-fold excess of hydrogen on zinc-chromium catalysts of the spinel type under pressures of 50 to 300 bar and at temperatures of 200 to 400°C with formation of propane and 1,2-propylene glycol, the olefinic bonds remaining largely intact.
- 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that glyceride oils obtained from olive oil, rapeseed oils poor and rich in erucic acid, fish oil, beef tallow and/or lard are hydrogenated.
- A process as claimed in claims 1 and 2, characterized in that zinc-chromium catalysts doped with aluminium, cadmium and/or vanadium are used.

- 4. A process as claimed in claim 3, characterized in that zinc-chromium catalysts containing 1 to 8% by weight of aluminium, manganese, cadmium and/or vanadium, based on the weight of the catalyst, are used.
- A process as claimed in claims 3 and 4, characterized in that zinc-chromium catalysts doped with additions of barium and alkali metals are used.
- 6. A process as claimed in claim 5, characterized in that zinc-chromium catalysts containing 0.1 to 3% by weight of barium and/or alkali metals, based on the weight of the catalyst, are used.
- 7. A process as claimed in at least one of claims 3 to 6, **characterized in that** zinc-chromium catalysts containing 1 to 4% by weight of graphite, based on the weight of the catalyst, are used.

Revendications

15

20

25

5

10

1. Procédé de fabrication d'alcools gras insaturés, caractérisé en ce que l'on hydrogène directement des huiles glycéridiques désacidifiées et/ou non désacidifiées, qui renferment des acides gras mono- et/ou poly-insaturés, en majeure partie à chaîne droite et/ou ramifiée, dont le radical acide gras comporte 6 à 22 atomes de C, en appliquant un excès d'hydrogène de 30 à 100 fois, dans le domaine de pression de 50 à 300 bars, à des températures de 200 à 400 °C, sur des catalyseurs au zinc-chrome du type spinelle, en conservant dans une large mesure les doubles liaisons oléfiniques et sous formation de propane et de 1,2-propylèneglycol.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on hydrogène des huiles glycéridiques, qui sont obtenues à partir d'huile d'olive, d'huile de navette pauvre et riche en acide érucique, d'huile de poisson, de suif de boeuf et/ou de saindoux

- 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en œuvre des catalyseurs au zinc-chrome, qui sont dopés avec de l'aluminium, du cadmium et/ou du vanadium.
- 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des catalyseurs au zinc-chrome, qui contiennent 1 à 8 % en poids (par rapport à la masse du catalyseur) d'aluminium, de manganèse, de cadmium et/ou de vanadium.
- Procédé selon les revendications 3 et 4, caractérisé en ce que l'on met en œuvre des catalyseurs au zinc-chrome,
 qui sont dopés avec des additifs de baryum et de métaux alcalins.
 - 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des catalyseurs au zinc-chrome, qui contiennent 0,1 à 3 % en poids (par rapport à la masse du catalyseur) de baryum et/ou de métaux alcalins.
 - 7. Procédé selon au moins une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que l'on met en œuvre des catalyseurs au zinc-chrome, qui contiennent 1 à 4 % en poids (par rapport à la masse du catalyseur) de graphite.

45

50

55

			Š	: ~	
				a.	
	-			•	
				•	
				••	
				•	
				*	
		2			
		ं			
				•	
					•
					1
				**	